

DOCUMENT 1/1
DOCUMENT NUMBER
@: unavailable

1. JP,2000-230072,A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-230072

(43)Date of publication of application : 22.08.2000

(51)Int.Cl. C08J 9/28
B29C 47/90
B29C 67/20
C08J 9/00
H01M 2/16
// B29C 55/18
B29K 23:00
B29K105:04
B29L 7:00
C08L 23:00

(21)Application number : 11-
031938

(71)Applicant : NITTO
DENKO
CORP

(22)Date of filing :

09.02.1999

(72)Inventor : OIZUMI
SHINICHI
KISHII
YUTAKA
ICHIKAWA
TOMOAKI
FUJITA
SHIGERU

(54) PREPARATION OF POROUS FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a preparation process of a porous film which has a uniform thickness, a large strength, a high specific surface area and a large pore volume and also a high ion permeability and an excellent high-speed charge-discharge property.

SOLUTION: The titled process comprises steps wherein a resin composition comprising a polyolefin containing an extremely high-molecular weight polyolefin having a weight average molecular weight of 5×10^5 or larger and a solvent having a solidifying point of -10°C or lower is melt mixed, the obtained melt mixed product is allowed to pass through a cooled sizing die and molded into a sheet form, and the obtained sheet form molded product is calendered in a belting pressing machine, stretched and subjected to a solvent removal treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for
examination]

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

HELP

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the porosity film which fabricates in the shape of a sheet through the sizing die which melting kneading of the resin constituent characterized by providing the following was carried out [sizing die], and had the obtained melting kneading object cooled, and is carried out [having the process which performs extension and deliquoring processing, after carrying out rolling processing of the obtained sheet-like moldings with a belt press machine, and] as the feature. Weight average molecular weight is 5×10^5 . Polyolefine containing the above amount polyolefine of super-macromolecules. The congealing point - Solvent 10 degrees C or less.

[Claim 2] The manufacture method according to claim 1 by which the sizing die is cooled by - 15 degrees C or less.

[Claim 3] The manufacture method according to claim 1 or 2 of performing rolling processing at the temperature of -30 degrees C or more of melting points of a polyolefine, and -10 degrees C or less of melting points, and subsequently performing it at 10-30 degrees C.

[Claim 4] the claims 1-3 whose ratios (draw magnification / rolling scale factor) of the draw magnification to a rolling scale factor the total draw magnification of the porosity film obtained is 10-500, and are one or less -- either -- the manufacture method of a publication

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-230072
(P2000-230072A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ* (参考)
C 0 8 J 9/28	C E S	C 0 8 J 9/28	C E S 4 F 0 7 4
B 2 9 C 47/90		B 2 9 C 47/90	4 F 2 0 7
67/20		67/20	B 4 F 2 1 0
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A 5 H 0 2 1
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-31938

(22) 出願日 平成11年2月9日 (1999.2.9)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 大泉 新一

大阪府茨木市下穂積1-1-2 日東電工
株式会社内

(72) 発明者 岸井 豊

大阪府茨木市下穂積1-1-2 日東電工
株式会社内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 厚みが均一で、高強度、高比表面積及び高細孔容積を有し、かつイオン透過性及び高速充放電特性にも優れる多孔質フィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィンと、凝固点が -10°C 以下の溶媒とからなる樹脂組成物を熔融混練し、得られた熔融混練物を冷却されたサイジングダイスを通してシート状に成形し、得られたシート状成形物をベルトプレス機にて圧延処理した後、延伸及び脱溶媒処理を行なう工程を有することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィンと、凝固点が -10°C 以下の溶媒とからなる樹脂組成物を溶融混練し、得られた溶融混練物を冷却されたサイジングダイスを通してシート状に成形し、得られたシート状成形物をベルトプレス機にて圧延処理した後、延伸及び脱溶媒処理を行なう工程を有することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

【請求項2】 サイジングダイスが -15°C 以下に冷却されている請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 圧延処理を、ポリオレフィンの融点 -30°C 以上、融点 -10°C 以下の温度で行ない、次いで $10 \sim 30^\circ\text{C}$ で行う請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 得られる多孔質フィルムの総延伸倍率が $10 \sim 500$ であり、圧延倍率に対する延伸倍率の比（延伸倍率/圧延倍率）が1以下である請求項1～3いずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質フィルムの製造方法に関する。さらに詳しくは、電池の正極負極間に配置されてこれらを隔離させる電池用セパレーター等として好適に用いられる多孔質フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、種々のタイプの電池が実用に供されているが、近年、電子機器のコードレス化等に対応するために、軽量で、高起電力及び高エネルギーを得ることができ、しかも自己放電が少ないリチウム電池が注目を集めている。例えば、リチウム二次電池は、携帯電話やノートブックパソコン用として多量に用いられており、更に、今後、電気自動車用バッテリーとして期待されている。

【0003】このようなリチウム電池の負極材料としては、金属リチウムを始め、リチウム合金やリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料のような層間化合物を挙げることができる。他方、正極材料としては、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄等の遷移金属の酸化物やこれら遷移金属とリチウムとの複合酸化物を挙げることができる。

【0004】一般に、このようなリチウム電池においては、上述したような正極と負極との間に、それら電極間の短絡を防止するためのセパレーターが設けられている。このようなセパレーターとしては、通常、正極負極間のイオンの透過性を確保するために、多数の微細孔を有する多孔質フィルムが用いられている。

【0005】このような電池用セパレーターとして、従来、超高分子量ポリオレフィンを、必要に応じてその他のポリオレフィンと共に、溶媒中で加熱して溶解させ、

これをゲル状のシートに成形し、このシートを延伸処理し、この延伸の前後に脱溶媒処理を行って、シート中に残存する溶媒を除去することにより、多孔質フィルムを製造する方法が種々提案されている。

【0006】例えば、特開平7-228718号公報には、重量平均分子量が 1×10^6 以上の超高分子量ポリオレフィンを10重量%以上含むポリオレフィン組成物からなり、フィブリル繊維の平均径が $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、貫通孔の平均径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、空孔率が $35 \sim 95\%$ 、比表面積が $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、膜厚に対する貫通経路の比率である曲路率の平均が膜厚の1.5～2.5倍である多孔質フィルムが記載されている。

【0007】しかし、超高分子量ポリオレフィンを用いて得られる多孔質フィルムを電気自動車用バッテリーのセパレーターとして実用的に用いるには、フィルムが一層の高強度、高比表面積及び高細孔容積を有すると共に、電解液保液性に優れ、更に、イオン透過性及び高速充放電特性に一層優れることが強く要望されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、厚みが均一で、高強度、高比表面積及び高細孔容積を有し、かつイオン透過性及び高速充放電特性にも優れる多孔質フィルムの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィンと、凝固点が -10°C 以下の溶媒とからなる樹脂組成物を溶融混練し、得られた溶融混練物を冷却されたサイジングダイスを通してシート状に成形し、得られたシート状成形物をベルトプレス機にて圧延処理した後、延伸及び脱溶媒処理を行なう工程を有することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、ポリオレフィン及び溶媒を含む樹脂組成物を溶融混練し、得られた溶融混練物をシート状に成形し、得られたシート状成形物を圧延処理した後、延伸及び脱溶媒処理を行う工程を有する、多孔質フィルムの製造方法であり、シート状への成形に際してサイジングダイスを用い、ベルトプレス機で圧延することに特徴を有する。

【0011】本発明に用いられるポリオレフィンは、超高分子量ポリオレフィンを含む。超高分子量ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のオレフィンの単独重合体、共重合体、およびこれらのブレンド物等が挙げられ、これらの中では、得られる多孔質フィルムの高強度化の観点から、超高分子量ポリエチレンが好ましい。

【0012】超高分子量ポリオレフィンの重量平均分子量は、 5×10^5 以上、好ましくは $5 \times 10^5 \sim 20 \times 10^6$ 、より好ましくは $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ である。

【0013】超高分子量ポリオレフィンの含有量は、ポリオレフィン中に、好ましくは5～100重量%、より好ましくは8～100重量%である。

【0014】超高分子量ポリオレフィン以外にポリオレフィンに含有される樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のオレフィンの単独重合体、共重合体、およびこれらのブレンド物等が挙げられ、これらの中では、得られる多孔質フィルムの高強度化の観点から、高密度ポリエチレンが好ましい。これらの樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 1×10^4 以上 5×10^5 未満、より好ましくは、 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$ である。

【0015】本発明に用いることのできる溶媒としては、凝固点が -10°C 以下、好ましくは $-45 \sim -10^\circ\text{C}$ であり、ポリオレフィンの溶解性に優れたものであれば、通常用いられる公知のものを限定されることなく用いることができる。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、デカリン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式の炭化水素、沸点がこれらに対応する鉱油留分等が挙げられ、これらの中では、流動パラフィン等の不揮発性溶媒が好ましい。

【0016】溶媒の動粘度は、 40°C において、 70 cSt 以下が好ましく、 $20 \sim 65 \text{ cSt}$ がより好ましい。

【0017】ポリオレフィン及び溶媒の混合割合は、ポリオレフィンの種類、溶解性、混練温度等により異なるため、一概には決定できないが、得られるスラリー状の樹脂組成物を溶融混練してシート状に成形できる程度であれば特に限定されない。例えば、ポリオレフィンが樹脂組成物の5～30重量%であることが好ましく、8～20重量%であることがより好ましい。また、溶媒は樹脂組成物の70～95重量%であることが好ましく、80～92重量%であることがより好ましい。ポリオレフィンの混合割合が5重量%以上であると、得られる多孔質フィルムの強度を向上させることができ、またポリオレフィンの混合割合が30重量%以下であると、ポリオレフィンを十分に溶媒に溶解させて、伸び切り状態近くにまで混練することができるため、ポリマー鎖の十分な絡み合いを得ることができる。

【0018】なお、前記樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、造核剤、顔料、帯電防止剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0019】樹脂組成物の溶融混練は、ポリオレフィンのポリマー鎖の十分な絡み合いを得るために、樹脂組成物に十分な剪断力を作用させて行なうことが好ましい。

従って、本発明における樹脂組成物の溶融混練には、通常、混合物に強い剪断力を与えることができるニーダや二軸混練り機が好ましく用いられる。

【0020】樹脂組成物を溶融混練する際の温度は、適当な温度条件下であればよく、特に限定されないが、 $115 \sim 185^\circ\text{C}$ が好ましい。溶融混練の際の温度は、樹脂組成物を十分に混練して、ポリオレフィンのポリマー鎖の十分な絡み合いを得るために、 115°C 以上が好ましく、適度な粘度で、樹脂組成物に十分な剪断力を作用させるために、 185°C 以下が好ましい。

【0021】次に、得られた溶融混練物を冷却されたサイジングダイスを通してシート状に成形する。

【0022】サイジングダイスの温度は、溶媒の動きを安定化させながら溶融混練物をシート状に成形するため、 -15°C 以下、好ましくは -20°C 以下に冷却されていることが望ましい。

【0023】サイジングダイスを冷却する方法は、特に限定されない。具体的な方法としては、例えば、サイジングダイス内に配管を設け、その配管内にあらかじめ希釈された不凍液を一定循環量で循環させる方法が挙げられるが、さらに冷却能力を向上させるために、サイジングダイスに冷却槽を設け、その冷却槽内に前記水で希釈された不凍液を循環させる方法を用いてもよい。いずれの方法を採用するにしても、冷却水の出入口の温度差を可能な限り僅少にして、温度ムラや温度勾配をなくし、かつ冷却効率を高めることが好ましい。また、必要に応じて引取ロールにてテンションをかけながらシート状成形物を引いてもよい。

【0024】このようにして得られるシート状成形物の厚みは、通常、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ が好ましい。

【0025】なお、本発明では、得られるシート状成形物の表面層のみならず、中心部までポリオレフィンを微細に結晶化させて、細く、かつ均一なフィブリルからなる曲路率の大きい多孔質膜構造を有する多孔質フィルムを得るためには、溶融混練物を急冷して、シート状に成形することが好ましい。これは、溶液状態、すなわち溶融混練物からシート状に成形する際の冷却速度が遅い場合は、溶融混練により引き延ばされ、絡み合っているフィブリルが毛球状に戻って、太い繊維を形成するためである。しかしながら、通常、ゲル状のシート状成形物は、熱伝導性が大きくないため、表面層に比べて中心に近い部分ほど冷却されにくい。特に、厚さ 5 mm 以上のシート状成形物ではこの傾向が著しく、表面層は数十秒で冷却媒体に近い温度にまで冷却されるが、中心部では温度の低下が遅いため、冷却媒体の温度をかなり低くしないと中心部まで急冷してポリオレフィンを微細に結晶化させることができない。従って、厚みが $0.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ 程度のシート状成形物を、通常用いられる冷却ロールによって冷却した場合には、シート状成形物に冷却ムラが生じ、結晶化度、表面形態等の均一性に欠ける傾向

がある。しかし、本発明のように、冷却されたサイジングダイスを用いることにより、金属による熱伝導の効果で、溶融混練物の冷却ムラを抑えることができ、かつ精度の高い空間を所定の圧力で通過することとあいまって、得られるシート状成形物の形状安定性を飛躍的に向上させることができる。

【0026】すなわち、一般に、結晶性高分子を結晶化させるとラメラ結晶が生成するが、このラメラ結晶の厚みは、結晶化温度に大きく依存し、融点と結晶化温度との差が大きいほど、ラメラ結晶の厚みは小さくなる。従って、溶融混練温度と、シート状に成形する際の冷却温度の差が大きければ大きいほど、ラメラ結晶の厚みを小さくすることができるため、シート状成形物を圧延、延伸する際に、ラメラ結晶が微結晶に分割されて、繊維径が小さく、かつ均一なフィブリル繊維からなり、曲路率が非常に大きいマイクロフィブリル構造を有する多孔質フィルムを得ることができると考えられる。

【0027】このようにして得られたシート状成形物は、溶融混練により引き延ばされ、絡み合っているフィブリル繊維が毛球状に戻って、太い繊維を形成し、シート状成形物に大きな貫通孔が形成されるのを防止するために、直ちに後述する圧延処理に供するか、又は用いた溶媒の凝固点以下の温度で保存して、ポリオレフィンの結晶構造を維持することが好ましい。

【0028】次に、シート状成形物のベルトプレス機による圧延処理を行なう。ここでいうベルトプレス機とは、ベルト間にサンプルを挟み込んで圧延する構造を有するものを意味する。このようなベルトプレス機は、ベルトを駆動ドラムにより一定のスピードで移動させることができるため、連続した圧延処理が可能である。

【0029】圧延処理に用いられるベルトプレス機は、前記構造を有するものであれば特に限定されないが、例えば、加圧にプレスをもちいた液圧式ダブルベルトプレス機、加圧ロールを用いた加圧ロール式ダブルベルトプレス機、ベルト把持型ベルトプレス機、ロートキューア等が挙げられるが、これらの中ではギャップ調整の融通性の観点から、ロール式ダブルベルトプレス機が好ましい。

【0030】圧延処理は、ベルトプレス機内でシート状成形物と接触する加圧手段の接触部の温度を適宜調整して、加熱圧延と冷却圧延を連続して行なうことが好ましい。例えば、ロール式の場合、所定の温度に加熱された加圧ロール（加熱ロール）で加熱圧延し、次いで所定の温度に冷却された加圧ロール（冷却ロール）で冷却圧延を行なう。加熱ロールはベルトプレス機の上流側に、冷却ロールは下流側に配設することにより、加熱圧延と冷却圧延を連続して行なうことができる。

【0031】加熱圧延の際の温度は、好ましくはポリオレフィンの融点 -30°C 以上、ポリオレフィンの融点 -10°C 以下の温度、より好ましくはポリオレフィンの融

点 -20°C 以上、ポリオレフィンの融点 -15°C 以下の温度である。加熱圧延の際の温度は、圧延による薄膜化を容易に行なうために、ポリオレフィンの融点 -30°C 以上の温度が好ましく、得られた多孔質フィルムを電池用セパレーターとして使用する際の強度及び厚みの均一性を確保するために、ポリオレフィンの融点 -10°C 以下の温度が好ましい。なお、本明細書において、ポリオレフィンの融点とは、DSC測定における昇温過程での吸熱ピーク値温度を言う。

【0032】冷却圧延の際の温度は、好ましくは $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ である。冷却圧延の際の温度は、加熱ゾーンへの負荷を小さくして、装置の大型化を避け、生産性を向上させるために、 10°C 以上が好ましく、圧延状態を保持して、加熱圧延後のシート状成形物の弾性回復を防止して、シートの厚みを均一にするために、 30°C 以下が好ましい。

【0033】なお、圧延処理の際の圧延倍率を大きくする方法として、加圧ロールのギャップを調整する方法が挙げられるが、急激に圧延倍率が大きくなるように設定すると、シート状成形物がベルト間で滑ってしまい、噛み込みが不十分となり圧延されなくなる。

【0034】加圧ロール組み数は、特に限定されないが、通常、 $10\sim 30$ 個程度であることが好ましい。また、加圧ロールの噛み込み角度は、特に限定されないが、 $0\sim 1^{\circ}$ が好ましく、 $0\sim 0.5^{\circ}$ がより好ましい。なお、ここで言う噛み込み角度とは、シート状成形物の進行水平方向に対するベルト面の角度を意味し、該ベルト面とは、シート状成形物が噛み込み圧延される領域を示す。

【0035】加熱圧延と冷却圧延のゾーン区切りは特に限定されるものではないが、シート状成形物の潤滑な噛み込みを考慮して、噛み込み角度を持ったベルト間で加熱圧延し、冷却圧延では目標とされる圧延倍率となるように噛み込み角度を 0° にしてギャップを一定にすることが好ましい。

【0036】また、ベルト面とシート状成形物の摩擦係数を高くして噛み込みを良好にするために、ベルト面の表面粗度を制御したり、紙などの吸油性のあるシートでシート状成形物を挟んでサンドイッチ状にして圧延する方法もとることも可能である。

【0037】次に、前記シート状成形物の延伸及び脱溶媒処理を行う。延伸処理の方式は特に限定されるものではなく、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法またはこれらの方法の組み合わせであってもよい。また、一軸延伸、二軸延伸等いずれの方式をも適用することができ、二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよいが、縦横同時延伸が好ましい。

【0038】延伸処理時の温度は、ポリオレフィンの融点 $+5^{\circ}\text{C}$ 以下の温度が好ましい。その他の延伸処理条件は、通常用いられる公知の条件を採用することができ

る。

【0039】脱溶媒処理は、シート状成形物から溶媒を除去して多孔質構造を形成させる工程であり、例えば、シート状成形物を溶剤で洗浄して残留する溶媒を除去することにより行うことができる。溶剤は、樹脂組成物の調製に用いた溶媒に応じて適宜選択することができるが、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、アルコール類等の易揮発性溶剤が挙げられ、これらは単独で又は二種以上を混合して用いることができる。かかる溶剤を用いた脱溶媒処理の方法は、特に限定されず、例えば、シート状成形物を溶剤中に浸漬して溶媒を抽出する方法、溶剤をシート状成形物にシャワーする方法等が挙げられる。

【0040】なお、本発明において、脱溶媒処理は、延伸前後に適宜行えばよい。例えば、前記シート状成形物を脱溶媒処理してから延伸処理に供してもよく、またシート状成形物をそのまま延伸処理してから脱溶媒処理を行ってもよい。あるいは、延伸処理前に脱溶媒処理を行い、延伸処理後に再度脱溶媒処理を行って残存溶媒を除去する態様であってもよい。

【0041】本発明では、前記圧延処理及び延伸処理の際の圧延倍率及び延伸倍率を適宜調整して、得られる多孔質フィルムの総延伸倍率を10～500、好ましくは20～300とすることが望ましい。多孔質フィルムの総延伸倍率は、フィルム強度の観点から、10以上が好ましく、圧延時の厚み方向弾性回復を防止して、成形時間を短くし、生産性を向上させるため、かつ延伸時の破膜発生及び延伸時のチャック間のネッキングを防止して、歩留まりを向上させるために、500以下が好ましい。

【0042】なお、本明細書において、圧延倍率及び延伸倍率とは、それぞれ、圧延後のシート状成形物の厚みに対する圧延前のシート状成形物の厚み（圧延前のシート状成形物の厚み／圧延後のシート状成形物の厚み）及び延伸後のシート状成形物の厚みに対する延伸前のシート状成形物の厚みの比（延伸前のシート状成形物の厚み／延伸後のシート状成形物の厚み）であり、総延伸倍率とは、圧延倍率と延伸倍率を積算した値をいう。

【0043】圧延倍率に対する延伸倍率の比（延伸倍率／圧延倍率）は、延伸時のシート状成形物の厚みの均一性の観点から、1以下が好ましく、0.1～1がより好ましい。

【0044】本発明では、このようにして得られた多孔質フィルムに、必要に応じてさらにフィルムの熱収縮を防止するためのヒートセット処理等を施して、形状固定してもよい。

【0045】このようにして得られる多孔質フィルムの

厚さは1～60 μm 、好ましくは5～45 μm であることが望ましく、BET比表面積は150 m^2/g 以上、細孔容積は0.5 cm^3/g 以上、貫通孔の平均孔径は0.03 μm 以下、最大孔径は0.1 μm 以下であることが、それぞれ好ましい。なお、細孔容積及び孔径はBJH法により測定することができる。

【0046】また、多孔質フィルムの空孔率は35～75%、通気度は100～800秒/100cc、針貫通強度は400g/25 μm 以上であることが、それぞれ望ましい。

【0047】本発明により得られる多孔質フィルムは、高強度、高比表面積及び高細孔容積を有し、更に、膜を貫通する孔の経路、即ち貫通経路が長いにもかかわらず、イオン透過性に優れ、高速充放電特性にも優れる。

【0048】また、グローブボックス中でガラスの中に正極にコバルト酸リチウム電極、負極にカーボン電極を用い、その間に電解液を含浸させた前記多孔質フィルムをクッション材となる不織布（電解液含浸品）と共に挟み込み、充放電特性を調べたところ、高電流密度で高放電効率を示し、短時間での大出力が可能である。

【0049】更に、本発明により得られた多孔質フィルムは、通気性は良好なものの、比表面積が高く、細かいフィブリルが高密度に配置して、平均孔径も小さいことから、過充電試験におけるデンドライトによる短絡も生じ難い。従って、種々の電池、特に電気自動車用バッテリーにおいて、安定性と耐久性に優れた高性能セパレータとして好適に用いることができる。

【0050】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0051】なお、各種特性については下記要領にて測定を行う。

【0052】（融点）セイコー電子工業社製の示差走査熱量計「DSC-200」を使用し、室温から200℃まで10℃/minの割合で昇温させ、この昇温過程での吸熱ピーク値を融点とする。

【0053】（重量平均分子量）ウォータース社製のゲル浸透クロマトグラフ「GPC-150C」を用い、溶媒にo-ジクロロベンゼンを、また、カラムとして昭和電工（株）製の「Shodex-80M」を用いて135℃で測定する。データ処理は、TRC社製データ処理システムを用いて行う。分子量はポリスチレンを基準として算出する。

【0054】（フィルムの厚み）1/10000シッケネスゲージ及び多孔質フィルムの断面の1万倍走査電子顕微鏡写真から測定する。

【0055】（空孔率）水銀ポロシメータ（オートスキャン33、ユアサアイオニクス）を使用し、細孔容積（ ml/g ）を求め、ポリオレフィンの密度を0.95

(g/ml)とし、以下の式に基づき算出する。

【0056】

【数1】

$$\text{空孔率(\%)} = \frac{\text{細孔容積}}{\text{細孔容積} + 1/\text{密度}} \times 100$$

【0057】(BET比表面積)(株)島津製作所製の窒素の脱吸着方式による比表面積・細孔分布測定器「ASAP2010」を用いてBET比表面積を測定する。

【0058】(貫通孔の平均孔径及び最大孔径)(株)島津製作所製の窒素の脱吸着方式による比表面積・細孔分布測定器「ASAP2010」を用いて、BJH法にて孔径の分布を測定し、これより平均孔径と最大孔径を求める。

【0059】(通気度)JIS P8117に準拠して測定する。

【0060】(針貫通強度)カトーテック(株)製のハンディー圧縮試験機「KES-G5」を用いて行う。針は直径1.0mm、先端形状0.5mmのものを使用し、ホルダー径11.3mm、押し込み速度2mm/秒にて測定し、フィルムが破れるまでの最大荷重を針貫通強度とする。値は全て25μmに換算する。

【0061】(厚みばらつき)1/10000シックネスゲージを用いて、多孔質フィルムの厚みを端部から中心部の範囲で任意に10点測定し、最大値と最小値の厚みの差を厚みばらつきとする。

【0062】実施例1

超高分子量ポリエチレン(重量平均分子量:2×10⁶、融点:134℃)15重量部と流動パラフィン(凝固点:-15℃、40℃における動粘度:59cst)85重量部とをスラリー状に均一に混合し、得られた混合物を二軸押し出し機(シリンダー径:40mm、L/D=42)に20kg/hrの処理量で供給し、160℃に加熱し、溶融混練して、超高分子量ポリエチレンと溶媒との溶融混練物を得た。次いで、二軸押し出し機の先端に取り付けられたTダイを用いて、160℃で溶融混練物をシート状に10mm押出した直後、-15℃に冷却されたサイジングダイスを通し、急冷結晶化させた。

【0063】次いで、このシート状成形物(厚み20mm)を噛み込み角度1°に設定された加圧ロール式ダブルベルトプレス機で約120℃で加熱圧延した後、30℃で冷却圧延を行い、厚さ1.2mmまで圧延した(圧延倍率17倍)。更に、温度120℃で縦横各々4.1倍に同時二軸延伸し、厚み71μm(延伸倍率17倍、総延伸倍率289倍)としたのち、ヘプタンに浸漬して脱溶媒した。このようにして得られた多孔質フィルムを更に130℃で10秒間ヒートセットして、厚み26.0μm、空孔率65%の多孔質フィルムを得た。

【0064】実施例2

超高分子量ポリエチレン(重量平均分子量:2×10⁶、融点:134℃)15重量部と流動パラフィン(凝固点:-15℃、40℃における動粘度:59cst)85重量部とをスラリー状に均一に混合し、得られた混合物を二軸押し出し機(シリンダー径:40mm、L/D=42)に20kg/hrの処理量で供給し、160℃に加熱し、溶融混練して、超高分子量ポリエチレンと溶媒との溶融混練物を得た。次いで、二軸押し出し機の先端に取り付けられたTダイを用いて、160℃で溶融混練物をシート状に10mm押出した直後、-15℃に冷却されたサイジングダイスを通し、急冷結晶化させた。

【0065】次いで、このシート状成形物(厚み5mm)を噛み込み角度1°に設定された加圧ロール式ダブルベルトプレス機で約120℃で加熱圧延した後、30℃で冷却圧延を行い、厚さ1.1mmまで圧延した(圧延倍率4.5倍)。更に、温度120℃で縦横各々2.1倍に同時二軸延伸し、厚み240μm(延伸倍率4.5倍、総延伸倍率20倍)としたのち、ヘプタンに浸漬して脱溶媒した。このようにして得られた多孔質フィルムを更に130℃で10秒間ヒートセットして、厚み60μm、空孔率59%の多孔質フィルムを得た。

【0066】実施例3

冷却圧延を10℃で行なった以外は実施例1と同様にし、厚み25.7μm、空孔率65%の多孔質フィルムを得た。

【0067】実施例4

超高分子量ポリエチレン(重量平均分子量:2×10⁶、融点:134℃)15重量部と流動パラフィン(凝固点:-15℃、40℃における動粘度:59cst)85重量部とをスラリー状に均一に混合し、得られた混合物を二軸押し出し機(シリンダー径:40mm、L/D=42)に20kg/hrの処理量で供給し、160℃に加熱し、溶融混練して、超高分子量ポリエチレンと溶媒との溶融混練物を得た。次いで、二軸押し出し機の先端に取り付けられたTダイを用いて、160℃で溶融混練物をシート状に10mm押出した直後、-15℃に冷却されたサイジングダイスを通し、急冷結晶化させた。

【0068】次いで、このシート状成形物(厚み20mm)を噛み込み角度1°に設定された加圧ロール式ダブルベルトプレス機で約120℃で加熱圧延した後、30℃で冷却圧延を行い、厚さ0.45mmまで圧延した(圧延倍率44倍)。更に、温度120℃で縦横各々2.6倍に同時二軸延伸し、厚み67μm(延伸倍率6.7倍、総延伸倍率295倍)としたのち、ヘプタンに浸漬して脱溶媒した。このようにして得られた多孔質フィルムを更に130℃で10秒間ヒートセットして、厚み21μm、空孔率63%の多孔質フィルムを得た。

50 【0069】実施例5

超高分子量ポリエチレン（重量平均分子量： 2×10^6 、融点： 134°C ）15重量部と流動パラフィン（凝固点： -15°C 、 40°C における動粘度：59 cSt）85重量部とをスラリー状に均一に混合し、得られた混合物を二軸押し出し機（シリンダー径：40 mm、 $L/D=42$ ）に20 kg/hrの処理量で供給し、 160°C に加熱し、溶融混練して、超高分子量ポリエチレンと溶媒との溶融混練物を得た。次いで、二軸押し出し機の先端に取り付けられたTダイを用いて、 160°C で溶融混練物をシート状に10 mm押出した直後、 -15°C に冷却されたサイジングダイスを通し、急冷結晶化させた。

【0070】次いで、このシート状成形物（厚み20 mm）を噛み込み角度 1° に設定された加圧ロール式ダブルベルトプレス機で約 120°C で加熱圧延した後、 30°C で冷却圧延を行い、厚さ3.0 mmまで圧延した（圧延倍率6.7倍）。更に、温度 120°C で縦横各々6.7倍に同時二軸延伸し、厚み67 μm （延伸倍率45倍、総延伸倍率302倍）としたのち、ヘプタンに浸漬して脱溶媒した。このようにして得られた多孔質フィルムを更に 130°C で10秒間ヒートセットして、厚み32 μm 、空孔率50%の多孔質フィルムを得た。

【0071】比較例1

*

【表1】

	BET比表面積 [m^2/g]	平均孔径 [μm]	最大孔径 [μm]	通気度 [秒/100cc]	針貫通強度 [gf/25 μm]	厚みばらつき [μm]
実施例1	160	0.023	0.051	270	900	± 3
実施例2	150	0.025	0.050	280	600	± 4
実施例3	160	0.021	0.048	270	910	± 2
実施例4	160	0.028	0.070	270	920	± 2
実施例5	160	0.023	0.052	270	900	± 8
比較例1	150	0.025	0.050	280	400	± 10

【0075】以上の結果より、サイジングダイス及びベルトプレス機を用いずに製造した比較例1の多孔質フィルムは、針貫通強度に劣り、厚みのばらつきも大きいものに対し、実施例1～5の多孔質フィルムは、いずれの特性にも優れた値が得られていることがわかる。

※

※【0076】

【発明の効果】本発明により、厚みが均一で、高強度、高比表面積及び高細孔容積を有し、かつイオン透過性及び高速充放電特性にも優れた多孔質フィルムの製造方法を提供することが可能となった。

*超高分子量ポリエチレン（重量平均分子量： 2×10^6 、融点： 134°C ）15重量部と流動パラフィン（凝固点： -15°C 、 40°C における動粘度：59 cSt）85重量部とをスラリー状に均一に混合し、得られた混合物を二軸押し出し機（シリンダー径：40 mm、 $L/D=42$ ）に20 kg/hrの処理量で供給し、 160°C に加熱し、溶融混練して、超高分子量ポリエチレンと溶媒との溶融混練物を得た。次いで、二軸押し出し機の先端に取り付けられたTダイを用いて、 160°C で溶融混練物をシート状に10 mm押出した直後、 -15°C に冷却されたロールを通し、急冷結晶化させた。

【0072】次いで、このシート状成形物（厚み1 mm）を、温度 120°C で縦横各々4.5倍に同時二軸延伸し、厚み50 μm （延伸倍率20倍）としたのち、ヘプタンに浸漬して脱溶媒した。このようにして得られた多孔質フィルムを更に 130°C で10秒間ヒートセットして、厚み25 μm 、空孔率56%の多孔質フィルムを得た。

【0073】実施例及び比較例において得られた多孔質フィルムのBET比表面積、平均孔径、最大孔径、通気度、針貫通強度及び厚みばらつきを表1に示す。

【0074】

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テコード(参考)

// B 2 9 C 55/18

B 2 9 C 55/18

B 2 9 K 23:00

105:04

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 23:00

(72)発明者 市川 智昭
大阪府茨木市下穂積 1-1-2 日東電工
株式会社内
(72)発明者 藤田 茂
大阪府茨木市下穂積 1-1-2 日東電工
株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA16 CA01 CA06 CC02Y
CC02Z CC03Y CC04X CC05X
CC22X CC29Z CC32X DA49
4F207 AA03 AA06 AG01 AG20 AH33
AK02 KA01 KA17 KF03 KK13
KK76 KL84 KW26
4F210 AA03 AA06 AG01 AG20 AH33
AK02 QA03 QC06 QD01 QD14
QD31 QD44 QG01 QG18
5H021 BB01 BB02 BB04 BB05 BB13
BB19 CC00 EE01 EE04 HH01
HH06 HH07